

TONER AND ITS MANUFACTURE

Publication number: JP2000292973
Publication date: 2000-10-20
Inventor: MATSUSHIMA ASAO; NISHIMORI YOSHIKI; HIROSE
HISAHIRO; KOUNO MASANORI
Applicant: KONISHIROKU PHOTO IND
Classification:
- international: G03G9/087; G03G9/087; (IPC1-7): G03G9/087
- european:
Application number: JP19990095888 19990402
Priority number(s): JP19990095888 19990402

Report a data error here

Abstract of JP2000292973

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymer toner prevented from occurrence of image defects such as fog, black spots or the like even in the case of being used for image formation for a long period and to provide its manufacturing method. **SOLUTION:** This toner is obtained by salting out at least fine colorant particles and fine resin particles and fused to each other. The fine colorant particles are dispersed into an aqueous medium containing a surfactant by a stirring device provided with a screen and a rotor rotating at high speed and having a weight average particle diameter of 30-300 nm. The toner manufacturing method has the processes for dispersing the above fine colorant particles and the fine particles of these colorant and the binder resin, and for salting out and melt attaching them.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(3)

3

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、樹脂微粒子と着色剤微粒子とを混合して形成される従来公知のトナーにおいては、上記(1)～(2)の要件を具備するものではない。

【0004】そして、遊離状態の着色剤がトナー中に存在する場合に、キャリアや現像剤搬送部材に当該着色剤が付着し、この結果、トナーに対する帯電付与効果が低下して形成画像にカブリが発生する。また、遊離状態の着色剤が感光体などに付着すると、黒点などの画像欠陥が発生する。また、トナー粒子間における着色剤含有割合の差(分布)は、当該トナー粒子間における帯電特性の差(帯電量分布)となって現れる。このため、着色剤の含有割合の差のあるトナー(帯電量分布の広いトナー)を画像形成に供した場合において、形成画像にカブリが発生することがある。

【0005】本発明者らが検討を重ねた結果、上記(1)～(2)の要件を具備するトナーを形成するためには、樹脂微粒子との混合に供される着色剤微粒子については、水系媒体中への分散状態(粒子径分布)が重要であることを見出し、このような知見に基いて着色剤微粒子の分散方法について更なる検討を行った。

【0006】ここに、着色剤を水系媒体中に分散させるために使用されている分散液としては、①超音波分散機、②マントンゴリンや圧力式ホモジナイザーなどの加圧分散機、③サンドグラインダー、ゲッツマンミル、ダイアモンドフラインミルなどの媒体型分散機が挙げられる。

【0007】しかしながら、①超音波分散機による分散処理では、その超音波の印加状態に分布があるため、着色剤の粒子径分布は担当に広いものとなる。また、②加圧型分散機による分散処理によっても、シャープな粒子径分布を有する着色剤微粒子の分散液を得ることができない。さらに、③媒体型分散機による分散処理では、媒体の磨滅によって発生する破砕片(微細な不純物)が着色剤微粒子の分散液に残留し、そのような分散液を使用して得られるトナーを画像形成に供した場合に、当該破砕片によって感光体などが傷つけられ、形成画像に黒点などの画像欠陥が発生することがある。

【0008】本発明は以上のような事情に基いてなされたものである。本発明の第1の目的は、トナー粒子内に着色剤が確実に導入され、長期にわたる画像形成に供された場合でも、カブリや黒点などの画像欠陥を発生させることのないトナーおよびその製造方法を提供することにある。本発明の第2の目的は、媒体の破砕片などの微細な不純物に起因する画像欠陥を発生させることのないトナーおよびその製造方法を提供することにある。

【0009】

4

粒子であることを特徴とする。

【0015】本発明の製造方法は、攪拌室(M)を区画形成するスクリーン(1)と、前記攪拌室(M)内で高速回転するロータ(2)とを備えた攪拌装置により、界面活性剤を含有する水系媒体中に重量平均粒径が30～300nmの着色剤微粒子と樹脂微粒子とを分散させ、この着色剤微粒子と樹脂微粒子とを塩析/融着させる工程を含むことを特徴とする。

【0016】また、本発明の製造方法は、攪拌室(M)を区画形成するスクリーン(1)と、前記攪拌室(M)内で高速回転するロータ(2)とによって生じる剪断力(1)と、前記攪拌室(M)内において、前記攪拌室(M)内を高速回転するスクリーン(1)と、前記攪拌室(M)内で高速回転するロータ(2)とを備えた攪拌装置により、界面活性剤を含有する水系媒体中に重量平均粒径が30～300nmの着色剤微粒子と樹脂微粒子とを分散させる工程を含むことを特徴とする。

【0017】また、本発明の製造方法は、攪拌室(M)を区画形成するスクリーン(1)と、前記攪拌室(M)内で高速回転するロータ(2)とによって生じる剪断力、衝突力、圧力変動、キャビテーションおよびポテンシャルコアの作用により、界面活性剤を含有する水系媒体中に重量平均粒径が30～300nmの着色剤微粒子と樹脂微粒子とを分散させる工程を含むことを特徴とする。

【0018】また、本発明の製造方法は、スクリーン(1)とロータ(2)とを備えた攪拌装置を具備する分散器を使用し、この分散器内に収容された界面活性剤を含有する水系媒体中において、前記攪拌装置の攪拌室から着色剤を下方に噴出させることにより、当該水系媒体中に重量平均粒径が30～300nmの着色剤微粒子を分散させ、この着色剤微粒子と樹脂微粒子とを塩析/融着させる工程を含むことを特徴とする。

【0019】また、本発明の製造方法は、スクリーン(1)とロータ(2)とを備えた攪拌装置を具備する分散器を使用し、この分散器内に収容された界面活性剤を含有する水系媒体中において、前記攪拌装置の攪拌室から着色剤を水平方向に噴出させることにより、当該水系媒体中に重量平均粒径が30～300nmの着色剤微粒子を分散させ、この着色剤微粒子と樹脂微粒子とを塩析/融着させる工程を含むことを特徴とする。

【0020】

【作用】スクリーンとロータとによって生じる剪断力により、着色剤の凝集粒子が解砕され、好適な平均粒子径(重量平均粒径:30～500nm)およびシャープな粒子径分布(線幅差 σ)で30以下)を有する着色剤微粒子(一次粒子に近い微粒子)の分散液が得られる。そして、このような着色剤微粒子(分散液)を樹脂微粒子との塩析/融着に供することにより、形成されるトナー粒子内に着色剤微粒子が確実に導入され、着色剤が遊離することなく、また、当該トナー粒子間において着色剤の含有割合にバラツキが生じない。

(4)

5

この結果、当該トナー粒子からなる本発明のトナーによれば、長期にわたる画像形成に供された場合でも、カブリや黒点などの画像欠陥を発生させることがない。さらに、媒体を使用することなく着色剤微粒子を分散させるので、最終的に得られるトナーによれば、媒体の破砕片などの微細な不純物に起因する画像欠陥を発生させることがない。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

＜着色剤微粒子＞本発明のトナーを得るために使用する着色剤微粒子は、攪拌室を区画形成するスクリーンと、前記攪拌室内において高速回転するロータとによって生じる剪断力の作用(さらに、衝突力・圧力変動・キャビテーション・ポテンシャルコアの作用)により、界面活性剤を含有する水系媒体中に微分散された微粒子である。

【0022】着色剤微粒子の重量平均粒子径(分散粒子径)は30～500nmとされ、好ましくは50～300nmとされる。この重量平均粒子径が30nm未満である場合には、水系中での浮遊が激しくなり、トナー中に取り込むことが困難になる。一方、この重量平均粒子径が500nmを超える場合には、粒子が水系中に過度に分散されず、沈降しやすくなるため、トナー粒子内に導入することが困難となり、遊離状態の着色剤が発生しやすくなる。着色剤微粒子の重量平均粒子径は、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」(大塚電子社製)を用いて測定された値である。

【0023】また、着色剤微粒子の粒子径分布は、線幅差で30以下であることが好ましく、更に好ましくは20以下とされる。着色剤微粒子の粒子径分布が線幅差で30以下であることにより、分布をシャープにすることができ、着色剤微粒子を確実に取り込むことができ、着色剤微粒子の遊離が発生しにくくなる。なお、1着色剤微粒子の粒子径分布とは、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」(大塚電子社製)で測定された線幅差を示す。

【0024】本発明のトナーを得るために使用する着色剤微粒子は、界面活性剤を含有する水系媒体中に着色剤を inclusion、プロペラ攪拌機などにより予備分散(粗分散)して得られる予備分散液(着色剤の凝集粒子の分散液)を、攪拌室を区画形成するスクリーンと、前記攪拌室内で高速回転するロータとを備えた攪拌装置に供給し、当該攪拌装置により分散処理(微分散処理)することにより調製される。

【0025】本発明において、着色剤微粒子を得るための分散処理に使用することのできる攪拌装置としては、(クレアミックス(CLEARMIX)) (エム・デ・ニックス(株)製)を挙げることができる。この「クレアミックス」は、被処理液を高速で回転させるロータ(攪

(5)

7

拌羽根)と、このロータを取り囲む固定されたスクリー
ン(固定環)とにより、剪断力、衝突力、圧力変動、キ
ャピテーションおよびポテンシャルコアの作用を生じさ
せる構造を有し、これらの作用の相乗効果により乳化・
分散を行うものである。すなわち、この「クレアミック
メ」は、エマルジョンの生成(液体微粒子の分散)のた
めに使用されているが、本発明者らは、この装置を、着
色剤微粒子(固体)を水系媒体中に分散させるための分
散装置として使用することにより、好適な平均粒子径お
よびシャープな粒子径分布を有する着色剤微粒子の分散
液が得られることを見出した。

【0026】図1は、高速回転するロータと、当該ロー
タを取り囲む固定されたスクリーンとを示す模式図であ
り、向図において、1はスクリーン、Mは、スクリー
ンにより区画形成された攪拌室、2は攪拌室M内で高速
回転するロータである。

【0027】ロータ2は高速で回転する攪拌羽根であ
り、ロータ2の回転数としては、通常4,500〜2
2,000rpmとされ、好ましくは10,000〜2
1,500rpmとされる。ロータ2の先端周速は、通
常10〜40m/secとされ、好ましくは15〜30
m/secとされる。

【0028】ロータ2を取り囲むスクリーン1は、多数
のスリット(図示省略)が形成された固定環からなる。
ここに、スリットの幅としては0.5〜5mmとされ、
好ましくは0.8〜2mmとされる。また、スリットの
数としては10〜50本とされ、好ましくは15〜30
本とされる。ロータ2とスクリーン1との間隙(クリア
ランス)としては、通常0.1〜1.5mmとされ、好
ましくは0.2〜1.0mmとされる。

【0029】着色剤微粒子の平均粒子径および粒子径分
布は、ロータ2の回転数などを制御することによって調
整することができ、さらに、スクリーン1およびロータ
2の形状を選択することによっても調整することができ
る。具体的には、「クレアミックス」に装着されるスク
リーン(S1.0-24、S1.5-24、S1.5-
18、S2.0-18、S3.0-9)およびロータ
(R1-R4)などの標準装備を組み合わせて使用する
ことができるが、所望の形状のものを自製することも可
能である。

【0030】図2は、ロータおよびスクリーンを備えた
連続式の処理装置(クレアミックス)を示す模式図であ
る。予備分散された分散液(予備分散液)は、図2に示
す予備分散液入口4から、スクリーン1とロータとの間
の攪拌室に供給される。スクリーン1およびロータは、
加圧真空アタッチメント3により囲まれており、温度セ
ンサ6、冷却ジャケット7および冷卻コイル8が配置
されている。予備分散液中における着色剤の凝集粒子
は、高速回転するロータとスクリーン1とによって生じ
る剪断力が付与されて溶解(微分散)される。

8

【0031】すなわち、スクリーン1とロータとの間の
帯域(攪拌室)に供給された予備分散液中における着色
剤の凝集粒子は、当該スクリーン1と、高速回転する当
該ロータとにより生じる剪断力(機械的エネルギー)を
受けることにより、また、剪断力の作用と共に、衝突
力、圧力変動、キャピテーションおよびポテンションコ
アの作用を受けることによって溶解(微分散)され、こ
れにより、着色剤微粒子が形成される。当該着色剤微
粒子の分散液は、スクリーン1のスリットから加圧真空ア
タッチメント3内に噴出される。これにより、好適な平
均粒子径およびシャープな粒子径分布を有する着色剤微
粒子(分散液)が形成される。着色剤微粒子を含む分
散液は、分散液出口5から次の工程に送られる。

【0032】高速回転するロータとスクリーンとによっ
て着色剤微粒子(分散液)が形成される機構として
は、次のように作用を挙げることができる。

【0033】(1)高速で回転するロータ(攪拌羽根)
の表面付近には大きな速度勾配が存在し、当該付近にお
いて高速剪断速度領域が形成され、剪断力を受けた着
色剤の凝集粒子は溶解され、シャープな粒子径分布を有
する着色剤微粒子となる。

【0034】(2)液体中で回転するロータ(攪拌羽
根)の後方には、その回転速度が大きき場合には真空部
(キャピテーション)が発生する。これによって発生し
た気泡は流速が低下した段階で壊滅するが、このとき、
気泡の圧縮に伴う衝撃圧力が生じ、この衝撃圧力によっ
て着色剤の凝集粒子は溶解され、シャープな粒子径分布
を有する着色剤微粒子となる。

【0035】(3)高速で回転するロータ(攪拌羽根)
によって予備分散液に付与された圧力エネルギーが急激
に開放されることと運動エネルギーが増大する。ロータによ
って流動する予備分散液が、スクリーンの開放部(スリ
ット部)と密閉部(非スリット部)とを繰り返し通過す
る際に圧力波が発生する。この圧力波(圧力変動)によ
って着色剤の凝集粒子は溶解され、シャープな粒子径分
布を有する着色剤微粒子となる。

【0036】(4)大きな運動エネルギーを有する予備
分散液がスクリーンその他の壁に衝突する際に、衝突力
を受けた着色剤の凝集粒子は溶解され、シャープな粒子
径分布を有する着色剤微粒子となる。

【0037】(5)速度エネルギーを有する分散液がス
クリーンのスリット部を通過する際に噴流(ジェット
流)となる。噴流中のポテンシャルコア(粘流の作用を
受けない速度領域)では、周囲の液体が高速で吸引さ
れる。このエネルギーを受けた着色剤の凝集粒子は溶解
され、シャープな粒子径分布を有する着色剤微粒子とな
る。

【0038】着色剤微粒子の分散液を得るための分散時
間としては特に限定されるものではない。バッチ式の場
合には5〜30分間、また、連続式の場合には5パス以
上

(6)

9

上循環させることで、この目的とする分散状態を達成す
ることができる。好ましくは、バッチ式の場合には7〜
25分間とされ、連続式の場合には5パスから20パス
である。この時間が短すぎるときには、所望の分散を得
ることができず、また長すぎるときには、分散が過度に
なり、微細粒子の存在量が多くなり、好ましくない。

【0039】本発明のトナーを得るために使用する着色
剤微粒子は、スクリーンおよびロータを備えた攪拌装置
を具備する分散容器を使用し、この分散容器内に収容さ
れた水系媒体中において、前記攪拌装置の攪拌室から着
色剤(着色剤を含む水系媒体)を噴出させることにより
形成することでもできる。

【0040】図3は、そのような攪拌装置(クレアミッ
クス)を具備する分散容器を示す模式図であり、このよ
うな装置によって回分式の分散処理が行われる。図3に
おいて、11は分散容器、12は攪拌装置、13は攪拌
装置12を駆動させる為の攪拌シャフトである。攪拌装
置12は、図1に示したものと同様の構成(スクリー
ンおよびロータ)を有している。

【0041】予備分散液(着色剤の凝集粒子の分散液)
は、攪拌装置12の上部から攪拌室に入り、高速回転す
るロータとスクリーンとの間に生じる強力な剪断力、衝
撃力および乱流によって攪拌され、重量平均粒子径が30
〜300nmの着色剤微粒子が形成され、スクリーンの
スリットから分散容器11内に噴出する。着色剤微粒子
の分散工程では、分散容器11をジャケット構造とし、
かかるジャケット内に温水または蒸気、必要に応じて冷
水等を流し、分散容器11内の温度制御を行ってもよ
い。

【0042】図3に示した分散容器を使用して回分式の
分散処理を行う場合において、攪拌装置12の攪拌室か
らの着色剤の噴出方向(水系媒体中への着色剤微粒子の
噴出方向)としては、下方または水平方向であることが
好ましい。着色剤(着色剤微粒子)を下方または水平方
向に噴出させることにより、分散容器11中の水系媒体
が矢印Fに示すように流動する結果、下方に着色剤が噴
出され、その流れは壁に沿って上昇し、再度クレアミッ
クス内へ循環する方式となっている。このため、確実に
分散工程を繰り返すことができ、分散エネルギーを均一
に付与することができる。その結果、着色剤の分散等
を均一化することができると推定される。これによ
り、シャープな粒子径分布を有する着色剤微粒子を効率
的に形成することができる。

【0043】<本発明のトナー>本発明のトナーは、上
記の着色剤微粒子(好適な平均粒子径およびシャープな
粒子径分布を有する着色剤微粒子)と樹脂微粒子とを塩
析/凝着して得られる。本発明において、「塩析/凝着」
とは、塩析(微粒子の凝集)と凝着(微粒子間の界面
消失)とが同時に起こること、または、塩析と凝着と
を同時に起こさせる行為をいう。塩析と凝着とを同時に

10

行わせるためには、樹脂微粒子を構成する樹脂のガラス
転移温度(Tg)以上の温度条件下において微粒子(樹
脂微粒子、着色剤微粒子)を凝集させる必要がある。

【0044】トナーを構成する樹脂の分子量]本発明
のトナーにおいては、画像支持体に対する良好な接着性
を確保しながら、耐オフセット性などの向上を図るため
に、当該トナー粒子中に、低分子樹脂と高分子樹脂
とが含有されていることが好ましい。

【0045】ここに、本発明のトナーを構成する「低分
子樹脂」とは、重量平均分子量が50,000未満であ
る樹脂をいい、この重量平均分子量が1,000〜4
9,999の範囲にあるものが好ましい。また、低分子
樹脂は、GPCにより測定される分子量分布におい
て、1,000〜30,000の範囲、特に1,500
〜20,000の範囲にピークまたはショルダーを有す
るものであることが好ましい。

【0046】また、本発明のトナーを構成する「高分子
樹脂」とは、重量平均分子量が50,000以上であ
る樹脂をいい、この重量平均分子量が50,000〜
1,200,000の範囲にあるものが好ましい。ま
た、高分子樹脂は、GPCにより測定される分子量分
布において、50,000〜500,000の範囲にピーク
を、特に50,000〜500,000の範囲にピーク
またはショルダーを有するものであることが好ましい。

【0047】本発明のトナーを構成する高分子樹脂と
低分子樹脂との割合としては、「高分子樹脂:低分
子樹脂(重量)」が1:1〜1:10であることが好
ましい。高分子樹脂の割合が過大である場合には、画
像支持体(紙等)に対するトナーの接着性が劣り、一
方、高分子樹脂の割合が過小である場合には、加熱部
材(定着ローラ)に対する画像支持体の巻き付き防止特
性の向上効果を十分に発揮させることができない。

【0048】本発明のトナーを構成する樹脂成分(高分
子樹脂および低分子樹脂)の重量平均分子量として
は30,000〜500,000の範囲であることが好
ましく、更に好ましくは40,000〜400,000
の範囲とされる。

【0049】本発明のトナーを構成する樹脂の分子量分
布は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフイ
ー)を使用して測定されたスチレン換算の分子量であ
る。GPCによる樹脂の分子量の測定方法としては、測
定試料0.5〜5.0mg(具体的には1mg)に対し
てTHFを1cc加え、室温にてマグネチックスター
などを用いて攪拌を行って十分に溶解させる。次いで、
ボアサイズ0.45〜0.50μmのメンブランフィル
ターで処理した後にGPCへ注入する。GPCの測定条
件としては、40℃にてカラムを安定化させ、THFを
毎分1ccの流速で流し、1mg/ccの濃度の試料を
約100μl注入して測定する。カラムは、市販のポリ
スチレンジエチルカルラムを組み合わせて使用することが好

(9)

15

トリウム、カプリアン酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウムなど)などのイオン性界面活性剤を好適なものとして例示することができる。また、ポリエチレンオキサライド、ポリプロピレンオキサライド、ポリブチレンオキサライド、ポリエチレンオキサライドの組み合わせ、ポリエチレンポリリコールと高級脂肪酸との組合せ、アルキルフェノールポリエチレンオキサライド、高級脂肪酸とポリエチレングリコールとのエステル、高級脂肪酸とポリプロピレノキサライドとのエステル、ソルビタンエステルなどのノンイオン性界面活性剤も使用することができる。これらの界面活性剤は乳化重合工程において乳化剤として使用されるが、他の工程または使用目的で使用してもよい。

【0072】(着色剤微粒子を構成する着色剤)本発明のトナーを得るために使用する着色剤微粒子を構成する着色剤としては、各種の無機顔料および有機顔料を挙げることができる。無機顔料としては、従来公知のものを可以用いることができる。どのような顔料でも使用することができるが、好適な無機顔料を以下に例示する。黒色の顔料としては、例えば、フエネスブラック、チャネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ラングブラック等のカーボンブラック、更にマグネタイト、フェライト等の磁性粉も用いられる。これらの無機顔料は所望に応じて、単独または複数を選択使用することが可能である。本発明のトナーにおける無機顔料の含有割合は、樹脂成分(重合体)100重量部に対して2～20重量部、好ましくは3～15重量部とされる。また、磁性トナーにおけるマグネタイトの含有割合は、所期の磁性特性を発現させる観点から、20～60重量部とすることができる。

【0073】有機顔料としては、従来公知のものを用いることができる。どのような顔料でも使用することができるが、具体的な有機顔料を以下に例示する。マゼンタまたはレッド用の顔料としては、C. I. ビグメントレッド5、C. I. ビグメントレッド6、C. I. ビグメントレッド7、C. I. ビグメントレッド15、C. I. ビグメントレッド16、C. I. ビグメントレッド17、C. I. ビグメントレッド18、C. I. ビグメントレッド22等が挙げられる。オレンジまたはイエロー用の顔料としては、C. I. ビグメントオレンジ31、C. I. ビグメントオレンジ43、C. I. ビグメントイエロー12、C. I. ビグメントイエロー13、C. I. ビグメントイエロー14、C. I. ビグ

17

理される。

【0079】(内添剤)本発明のトナーを構成するトナー粒子には、荷電制御剤、定着性改良剤などの種々の内添剤が含有されている。トナー粒子中に含有される荷電制御剤としては、ニグロシン系染料、ナフチン酸または高級脂肪酸の金属塩、アルコシル化アミン、第4級アンモニウム塩化合物、アルコ系金属錯体、サリチル酸金属塩あるいはその金属錯体等が挙げられる。トナー粒子中に含有される定着性改良剤としては、種々の公知のもので、かつ水中に分散することができるものを使用することができる。具体的には、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ワックス、これらオレフィン系ワックスの変性物、カルバワックスやライスワックス等の天然ワックス、脂肪族ビスアミドなどのアミド系ワックスなどを挙げることができる。これらは水中に分散させた状態の分散液(ワックスエマルジョン)の形態で使用することが好ましい。

【0080】(トナー粒子の粒径)本発明のトナーを構成するトナー粒子の粒径は、体積平均粒径で3～10 μ mであることが好ましい。トナーの体積平均粒径は、コールター-カウンター-TA-II、コールター-マルチサイザー、SLAD1100(島津製作所型)レーザー回折式粒径測定装置)等を用いて測定することができる。コールター-カウンター-TAIIおよびコールター-マルチサイザーではパーチャーター径=100 μ mのパーチャーターを用いて2.0～4.0 μ mの範囲における粒径分布を用いて測定されたものを示す。

【0081】また、融着によって得られるトナー粒子の形状は、下記式で示される形状係数の算術平均値が1.3～2.2の範囲内にあり、且つ形状係数が1.5～2.0の範囲にあるトナー粒子が80個数%以上であることが好ましい。

【0082】

【数1】式：形状係数=(最大径/2) $\times\pi$ /(投影面積)

この形状係数を求めるためには、走査型電子顕微鏡による500倍にトナー粒子を拡大した写真を撮影し、次いで、この写真に基いて「SCANNING IMAGE ANALYSER」(日本電子社製)を使用して写真画像の解析を行う。この際、500個のトナー粒子の形状係数を測定し、その算術平均値を求める。形状係数の算術平均値が1.3未満の場合には、形状が丸めになるために、付着性が強くなるため、いわゆるクリニング不良が発生しやすくなる。また、形状係数の算術平均値が2.2を超える場合には、不定形状が増加するため、現像器などで機枠のストレスを受けた際に、トナーの破砕などによる微粉が発生しやすくなるために、その微粉が帯電付与部材などへ付着することによる帯電の低下を引き起こしやすい。さらに、形状係数が1.5～2.0の範囲にあるトナー粒子が80個数%以上である

(10)

18

ことで、形状の分布を均一にすることができるため、本発明の効果をより一層奏進することができる。

【0083】(外添剤)樹脂微粒子と、着色剤微粒子とを混合/融着して得られるトナー粒子は、そのまま本発明のトナーを構成することができるが、流動性、帯電性、クリニング性を改良するために、当該トナー粒子に、いわゆる外添剤を添加して本発明のトナーを構成してもよい。かかる外添剤としては特に限定されるものではなく、種々の無機微粒子、有機微粒子および滑剤を挙げることができる。

【0084】外添剤として使用できる無機微粒子としては、従来公知のものを挙げるることができる。具体的には、シリカ微粒子、チタン微粒子、アルミナ微粒子等を好ましく用いることができる。これら無機微粒子は疎水性であることが好ましい。

【0085】シリカ微粒子の具体例としては、日本アエロジル(株)製の市販品R-805、R-976、R-974、R-972、R-812、R-809、ヘキスト(株)製のHVK-2150、H-200、キャボット(株)製の市販品TS-720、TS-530、TS-610、H-5、MS-5等が挙げられる。

【0086】チタン微粒子の具体例としては、例えば、日本アエロジル(株)製の市販品T-805、T-604、ティカ(株)製の市販品MT-100S、MT-100B、MT-500BS、MT-600、MT-600SS、JA-1、富士チタン(株)製の市販品TA-300SI、TA-500、TAF-130、TAF-510、TAF-510T、出光興産(株)製の市販品IT-S、IT-OA、IT-OB、IT-OC等が挙げられる。

【0087】アルミナ微粒子の具体例としては、例えば、日本アエロジル(株)製の市販品RFY-C、C-604、石原産業(株)製の市販品TTO-55等が挙げられる。

【0088】外添剤として使用できる有機微粒子としては、数平均一次粒子径が10～2000nm程度の球形の微粒子を挙げることができる。かかる有機微粒子の原料としては、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ステレン-メチルメタクリレート共重合体などのものを挙げることができる。

【0089】外添剤として使用できる滑剤としては、高級脂肪酸の金属塩を挙げることができる。かかる高級脂肪酸の金属塩の具体例としては、ステアリン酸、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸銅、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム等のステアリン酸金属塩；オレイン酸、オレイン酸マグネシウム、オレイン酸鉄、オレイン酸銅、オレイン酸マグネシウム等のオレイン酸金属塩；パルミチン酸、パルミチン酸銅、パルミチン酸マグネシウム、パルミチン酸カルシウム等のパルミチン酸金属塩；リノール酸、リノール

(11)

19

酸カルシウム等のリノール酸金属塩；リシノール酸亜鉛、リシノール酸カルシウムなどのリシノール酸金属塩等が挙げられる。

【0090】外添剤の添加量としては、トナーに対して0.1～5重量％程度であることが好ましい。

【0091】＜本発明の製造方法＞本発明の製造方法は、樹脂微粒子を得る工程と、着色剤微粒子を得る工程と、得られた樹脂微粒子と着色剤微粒子とを塩析／融着を調整する工程を含む。

【0092】本発明の製造方法の一例としては、(1)樹脂微粒子の分散液を調製するための乳化重合工程、(2)着色剤微粒子の分散液を調製するための分散工程、(3)樹脂微粒子と着色剤微粒子とを塩析／融着させてトナー粒子を得る塩析／融着工程、(4)トナー粒子の分散液から当該トナー粒子を濾別し、当該トナー粒子から界面活性剤などを除去する濾過・洗浄工程、(5)洗浄処理されたトナー粒子を乾燥する乾燥工程、(6)乾燥処理されたトナー粒子に外添剤を添加する工程から構成される。

【0093】以下、各工程について説明する。
〔乳化重合工程〕この乳化重合工程においては、基本的には従来公知の乳化重合法を採用することができる。乳重合法の一例としては、ラジカル重合開始剤を水系媒体（界面活性剤の水溶液）中に溶解させて加熱し、所定温度（重合温度）になった時点でラジカル重合性単量体（単量体混合物）を添加し、通常、密着雰囲気下において、この系を加熱しながら加熱する。ここに、単量体混合物中には、酸性基を有するラジカル重合性単量体および塩基性を有するラジカル重合性単量体の少なくとも1種が0.1～2.0重量％の割合で含有されていることが好ましい。重合温度および重合時間は、乳化重合反応が起る範囲で適宜設定することができる。樹脂の分粒子量を調節するために連鎖移動剤を使用する場合に、当該連鎖移動剤をラジカル重合性単量体と混合して添加することが好ましい。

【0094】樹脂微粒子として、高分子量樹脂からなる核（粒子）と、低分子量樹脂からなる殻とにより構成される複合樹脂微粒子を得る方法としては、乳化重合法（第一段）によって高分子量樹脂からなる樹脂微粒子（i）を形成し、当該樹脂微粒子（i）の分散液に、重合開始剤と、単量体混合物（低分子量樹脂を得るための重合性単量体）とを添加した後、この系を乳化重合処理（第二段）することにより、前記樹脂微粒子（i）の表面に単量体混合物の重合体からなる殻（ii）を形成する方法（二段重合法）を挙げることができる。なお、複合樹脂微粒子を構成する「殻」は、一周のみでなく二層以上であってもよく、この場合において、最外層が低分子量樹脂からなることが好ましい。

【0095】〔着色剤微粒子の分散工程〕着色剤微粒子の分散工程は、攪拌室を区画形成するスクリーンと、前

20

記攪拌室内で高速回転するロータ2とを備えた攪拌装置により、界面活性剤を含有する水系媒体中に着色剤微粒子を分散させる工程であり、具体的には、「クレアミックス（CLEAR MIX）」（エム・デクニック（株））などの攪拌装置により着色剤の凝集粒子を溶解し、重量平均粒径が30～300nmの着色剤微粒子を水系媒体中に分散（微分散）させて、当該着色剤微粒子の分散液を調製する工程である。

【0096】ここに、着色剤微粒子が分散される水系媒体としては、臨界ミセル濃度（CMC）以上の濃度で界面活性剤が溶解されている水溶液を挙げることができ、界面活性剤としては、乳化重合工程で使用する界面活性剤と同一のものを使用することができ、分散工程に供される着色剤の凝集粒子は、界面活性剤を含有する水系媒体中に着色剤を投入し、プロベラ攪拌機などにより予備分散（粗分散）することにより調製することができ、着色剤微粒子の分散処理は、図2に示したような装置を使用して連続式で実施してもよいし、図3に示したような攪拌装置を具備する分散容器を使用して回分式で実施してもよい。

【0097】〔塩析／融着工程〕この塩析／融着工程は、樹脂微粒子と着色剤微粒子とを塩析／融着させる（塩析と融着を同時に起こさせる）工程によって、不定形（非球形）のトナー粒子を得る工程である。

【0098】この塩析／融着工程に供される樹脂微粒子の重量平均粒径（X）と、着色剤微粒子の重量平均粒径（Y）との間において、式： $0.2 < (Y/X) < 2.0$ を満足することが好ましい。（Y/X）の値が0.2以下であると、着色剤微粒子が樹脂微粒子に比較して小さすぎるため、微粒子の水系媒体中での浮遊状態の差が大きくなるために、融着させる際に均一化することが困難となり、融着する着色剤微粒子の発生が引き起こされる可能性がある。一方、（Y/X）の値が2.0以上である場合には、着色剤微粒子が大きくなるため、小さい場合と同様に、微粒子の水系媒体中での浮遊状態の差が大きくなるために、融着させる際に均一化することが困難となり、遊離する着色剤微粒子の発生が引き起こされる可能性がある。

【0099】この塩析／融着工程においては、樹脂微粒子および着色剤微粒子とともに、荷電制御剤や定着性改良剤などの内添剤微粒子（数平均一次粒子径が10～500nm程度の微粒子）を塩析／融着させてもよい。【0100】樹脂微粒子と着色剤微粒子とを塩析／融着させるためには、樹脂微粒子および着色剤微粒子が分散している分散液中に、界面凝集速度以上の塩析剤（凝集剤）を添加するとともに、この分散液を、樹脂微粒子のガラス転移温度（T_g）以上に加熱することが必要である。

【0101】塩析／融着させるために好適な温度範囲としては、(T_g+10)～(T_g+50℃)とされ、特

21

に好ましくは(T_g+15)～(T_g+40℃)とされる。また、融着を効果的に行なわせるために、水に無限溶解する有機溶媒を添加して、樹脂微粒子のガラス転移温度（T_g）を実質的に下げることが好ましい。

【0102】ここに、塩析／融着の際に使用する「塩析剤」としては、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩を挙げることができる。塩析剤は構成するアルカリ金属としては、リチウム、カリウム、ナトリウム等が挙げられ、塩析剤を構成するアルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどが挙げられる。これらのうち、カリウム、ナトリウム、マグネシウムはアルカリ金属またはアルカリ土類金属の対イオン（塩を構成する陰イオン）としては、塩化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、ヨウ化物イオン、炭酸イオン、硫酸イオン等が挙げられる。

【0103】塩析／融着の際に添加することのできる「水に無限溶解する有機溶媒」としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、エチレングリコール、グリセリン、アセトン等が挙げられる。これらのうち、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールなどの炭素数が3以下のアルコールが好ましく、特に2-プロパノールが好ましい。

【0104】なお、樹脂微粒子および着色剤微粒子が分散している分散液中に塩析剤を添加する際の当該分散液の温度は、樹脂微粒子のガラス転移温度（T_g）以下であることが好ましく、具体的には5～55℃の範囲であることが好ましく、更に好ましくは10℃～45℃とされる。塩析剤を添加するときの分散液の温度が、樹脂微粒子のガラス転移温度（T_g）以上となる場合には、粒径の制御を行うことが困難となり巨大粒子が生成されやすい。

【0105】このように、この塩析／融着工程においては、樹脂微粒子と着色剤微粒子とが分散される分散液の温度が、当該樹脂微粒子のガラス転移温度（T_g）以下で、当該分散液中に塩析剤を添加し、その後速やかに当該分散液の加熱を開始して、樹脂微粒子のガラス転移温度（T_g）以上の温度とすることが必要である。

【0106】塩析／融着を行うため、すなわち、塩析と融着を同時に起こさせるために、樹脂微粒子および着色剤微粒子が分散している分散液中に塩析剤を添加して、当該分散液の温度が樹脂微粒子のガラス転移温度（T_g）以上の温度（融着可能な温度）に達するまでのインターバルは、通常120分以内とされ、好ましくは60分以内とされる。このインターバルが120分間を超え場合には、塩析による凝集粒子（非凝着粒子）の凝集状態が変動し、これを融着して得られるトナー粒子の粒径分布がブロードになったり、当該トナー粒子の

22

表面性が変動したりする。

【0107】また、当該分散液中に塩析剤を添加してから当該分散液の加熱を開始するまでのインターバルは、通常30分以内とされ、好ましくは15分以内とされる。塩析剤の添加後における分散液の昇温速度としては、0.25～5℃/minであることが好ましい。昇温速度が過小である場合には、ガラス転移温度（T_g）以上に到達するまでに長時間を要し、塩析と融着を同時にに行なうことができない。一方、昇温速度が過大である場合には、粒径の制御を行うことが困難となり巨大粒子が生成されやすい。

【0108】以上のようにして得られるトナー粒子は不定形（非球形）であり、その粒径は、体積平均粒径で3～10μmの範囲にあることが好ましい。

【0109】〔濾過・洗浄工程〕この濾過・洗浄工程では、上記の工程で得られたトナー粒子の分散液から当該トナー粒子を濾別する濾過処理と、濾別されたトナー粒子（ケーキ状の集合物）から界面活性剤や塩析剤などの付着物を除去する洗浄処理とが施される。ここに、濾過処理方法としては、遠心分離法、スツッチェ等を使用して行う減圧濾過法、フィルタープレス等を使用して行う濾過法などと特に限定されるものではない。

【0110】〔乾燥工程〕この工程は、洗浄処理されたトナー粒子を乾燥処理する工程である。この工程で用いられる乾燥機としては、スプレードライヤー、真空凍結乾燥機、減圧乾燥機などを挙げることができ、静置乾燥機、移動式回転乾燥機、流動層乾燥機、回転式乾燥機、排気式乾燥機などを使用することが好ましく、乾燥処理されたトナー粒子の水分は、5重量％以下であることが好ましく、更に好ましくは2重量％以下とされる。

【0111】なお、乾燥処理されたトナー粒子同士が、弱い粒子間引力で凝集している場合には、当該凝集体を解砕処理してもよい。ここに、解砕処理装置としては、ジェットミル、ハンメルミキサー、コーヒーミル、フロードロセンサ等機械式の解砕装置を使用することができ、

【0112】〔外添剤の添加工程〕この工程は、乾燥処理されたトナー粒子に外添剤を添加する工程である。外添剤を添加するために使用される装置としては、タービュレータミキサー、ハンメルミキサー、ナウターミキサー、V型混合機などの種々の公知の混合装置を挙げることができ、

【0113】〔内添剤の添加方法〕荷電制御剤や定着性改良剤等の内添剤をトナー粒子中に含有させる場合には、当該内添剤の添加方法としては、

① 乳化重合工程において、内添剤微粒子の分散液を重合反応系に添加する方法、
② 塩析／融着工程において、樹脂微粒子および着色剤微粒子の分散液に内添剤微粒子の分散液を添加し、樹脂微粒子および着色剤微粒子とともに内添剤微粒子を塩析

(17)

31

積平均粒径は6.3 μ m、形状係数の算術平均値は1.76、形状係数が1.5~2.0の粒子の割合は9.3個数%であった。また、トナー粒子(5)の体積平均粒径は6.3 μ m、形状係数の算術平均値は1.73、形状係数が1.5~2.0の粒子の割合は9.2個数%であった。また、トナー粒子(6)の体積平均粒径は6.5 μ m、形状係数の算術平均値は1.76、形状係数が1.5~2.0の粒子の割合は9.1個数%であった。また、トナー粒子(7)の体積平均粒径は6.8 μ m、形状係数の算術平均値は1.63、形状係数が1.5~2.0の粒子の割合は9.3個数%であった。また、トナー粒子(8)の体積平均粒径は6.9 μ m、形状係数の算術平均値は1.69、形状係数が1.5~2.0の粒子の割合は8.5個数%であった。また、トナー粒子(9)の体積平均粒径は7.1 μ m、形状係数の算術平均値は1.78、形状係数が1.5~2.0の粒子の割合は8.1個数%であった。

【0143】〔比較製造例(1)~(2)〕着色剤分散液(C-1)に代えて、比較用着色剤分散液(c-1)~(c-2)の各々0.4kgを使用してこのこと以外は製造例(1)と同様にして非球形形状のトナー粒子(以下、「比較トナー粒子(C1)」~「比較トナー粒子(C2)」)を製造した。このようにして得られた比較トナー粒子(C1)~(C2)の各々を構成する樹脂の重量平均分子量は55,000、当該樹脂のガラス転移温度(T_g)は57℃、当該樹脂の軟化点は125℃であった。なお、比較トナー粒子(C1)の体積平均粒径は6.9 μ m、形状係数の算術平均値は1.76、形状係数が1.5~2.0の粒子の割合は7.1個数%であった。また、比較トナー粒子(C2)の体積平均粒径は7.3 μ m、形状係数の算術平均値は1.69、形状係数が1.5~2.0の粒子の割合は5.9個数%であった。

【0144】〈実施例1~9および比較例1~2〉製造例(1)~(9)で得られたトナー粒子(1)~(9)および比較製造例(1)~(2)で得られた比較トナー粒子(C1)~(C2)の各々に対して、疎水性シリカ微粒子(一次数平均粒径=12nm)を1重量%となる割合で添加することにより、本発明のトナー(1)~(9)および比較トナー(C1)~(C2)を得た。

【0145】本発明のトナー(1)~(9)および比較トナー(C1)~(C2)の各々より、フェライト粒子の表面がスチレンアクリル樹脂により被覆されている樹脂被覆キャリア(体積平均粒径4.5 μ m)とを、トナー濃度が6重量%となる割合で混合することにより、本発明の現像剤1~9および比較現像剤1~2を調製した。

【0146】〈実写テスト〉現像剤1~9および比較現像剤1~2を用いて、常温高湿環境下(温度20℃、相対湿度80%)で複写画像を形成する実写テストを行うことにより、カブリおよび画像欠陥(黒ボチおよびベタ黒面画像上の白点)の発生状況について評価した。

32

【0147】ここに、画像形成装置としては、コニカ(株)製のデジタル複写機「7050」改造機(複写機像方式)を使用した。感光体としては複層型有機感光体を使用し、感光体表面の転写残トナーをブレードによりクリーニングする方式を採用した。また、現像条件は下記のよう設定した。

- ・【0148】感光体表面電位=-700V
- ・DCバイアス=-500V
- ・Dsd=600 μ m
- ・現像剤層厚=磁性H-Cut方式
- ・現像剤層厚=700 μ m
- ・現像スリーブ径=40mm

【0149】定着方式としては、代表的な接触加熱方式である熱ロール定着方式を採用した。ここに、使用した熱ロール定着器は、ヒータを内蔵する鉄製パイプの外周面に樹脂被覆した直径30mmの上ローラ(加熱ローラ)と、シリコーンゴムの親パイプの外周面に樹脂被覆した直径30mmの下ローラ(加圧ローラ)とから構成され、クリーニング機構を備えていないものである。なお、上ローラおよび下ローラを被覆する樹脂は、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体である。定着条件としては、定着温度を185℃、線圧を0.8kg/cm、ニップの幅を4.3mm、印字の線速度を250mm/secに設定した。また、画像支持体(転写紙)としては重量が55kgの用紙を使用した。

【0150】評価方法としては、画素率が5%の文字画像(A4)を100,000回にわたり連続して印字させ、1,000回毎に白紙原稿とベタ黒面原稿を複写し、カブリおよび画像欠陥(黒ボチおよびベタ黒面画像上の白点)が発生したときの印字枚数を測定した。結果を下記表2に示す。

【0151】表2において、「カブリの発生枚数」とは、マクベス反射濃度計「RD-918」(マクベス社製)によって測定されたカブリ濃度(白紙に対する相対反射濃度)が0.015以上となったときの複写枚数をいう。また、「黒ボチの発生枚数」とは、白紙原稿の複写画像上に0.5mm ϕ 以上の黒点が2個以上発生したときの複写枚数をいう。更に、「白点の発生枚数」とは、ベタ黒面原稿の複写画像上に直径が0.5mm以上の黒点が2個以上発生したときの複写枚数をいう。

【0152】

【表2】

33

| 現像剤 | トナー | カブリの発生枚数(枚) | | 黒ボチの発生枚数(枚) | | 白点の発生枚数(枚) | |
|-----|------------|-------------|------|-------------|------|------------|------|
| | | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) |
| 実 | 現像剤1 | 発生せず | 発生せず | 発生せず | 発生せず | 発生せず | 発生せず |
| | 現像剤2 | 発生せず | 発生せず | 発生せず | 発生せず | 発生せず | 発生せず |
| | 現像剤3 | 発生せず | 発生せず | 発生せず | 発生せず | 発生せず | 発生せず |
| 施 | 現像剤4 | 発生せず | 発生せず | 発生せず | 発生せず | 発生せず | 発生せず |
| | 現像剤5 | 発生せず | 発生せず | 発生せず | 発生せず | 発生せず | 発生せず |
| | 現像剤6 | 発生せず | 発生せず | 発生せず | 発生せず | 発生せず | 発生せず |
| 例 | 現像剤7 | 発生せず | 発生せず | 発生せず | 発生せず | 発生せず | 発生せず |
| | 現像剤8 | 発生せず | 発生せず | 発生せず | 発生せず | 発生せず | 発生せず |
| | 現像剤9 | 発生せず | 発生せず | 発生せず | 発生せず | 発生せず | 発生せず |
| 出 | 比較現像剤1(C1) | 発生せず | 発生せず | 発生せず | 発生せず | 発生せず | 発生せず |
| | 比較現像剤2(C2) | 発生せず | 発生せず | 発生せず | 発生せず | 発生せず | 発生せず |

【0153】

【発明の効果】本発明のトナーおよび本発明の製造方法

により得られるトナー(以下、「本発明に係るトナー」という。)は、トナー粒子内に着色剤が確実に導入され

ており、かつ、当該トナー粒子間における着色剤の含有割合に差がない。従って、本発明に係るトナーによれば、長期にわたる画像形成に供された場合でも、カブリや黒ボチなどの画像欠陥を発生させることがない。また、本発明に係るトナーによれば、微細な不純物に起因する画像欠陥を発生させることがない。

【図面の簡単な説明】

【図1】高速回転するロータと、当該ロータを取り囲む固定されたスクリーンとを示す模式図である。

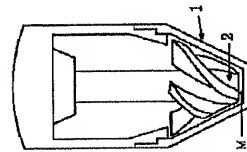
【図2】ロータおよびスクリーンを備えた連続式の処理装置を示す模式図である。

【図3】攪拌装置を具備する分散容器を示す模式図である。

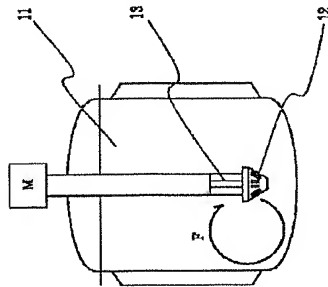
【符号の説明】

- 1 スクリーン
- 2 ロータ
- M 攪拌室
- 3 加圧真空アタッチメント
- 4 予備分散液入口
- 5 分散液出口
- 6 温度センサー
- 7 冷却ジャケット
- 8 冷却コイル
- 11 分散容器
- 12 攪拌装置
- 13 攪拌シャフト

【図1】

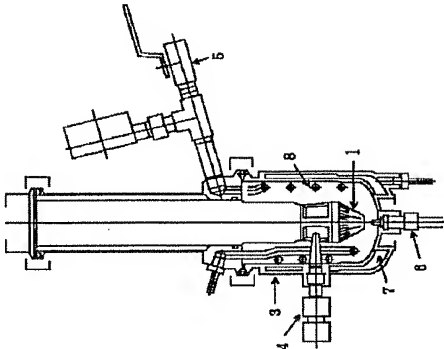


【図3】



(19)

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 廣瀬 尚弘
東京都八王子市石川町2970番地
株式会社

(72)発明者 河野 誠式
東京都八王子市石川町2970番地
株式会社
Fターム(参考) 2H005 A421 AB02 AB03 AB06 CA21
CA23 CB18 EA05